

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-089192

(43)Date of publication of application : 23.05.1984

(51)Int.Cl.

B41M 5/18

(21)Application number : 57-199424 (71)Applicant : KANZAKI PAPER MFG CO
LTD

(22)Date of filing : 13.11.1982 (72)Inventor : ISHIDA KATSUHIKO
OKIMOTO SATOYUKI
OKAMOTO TOSAKU

(54) MULTICOLOR RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a multicolor recording medium free from unrequired coloring of a recording layer and free from mixing of different color tones with each other, wherein a multicolor image is formed by intermediately providing substances which respectively absorb a plurality of infrared lights having different wavelengths.

CONSTITUTION: A plurality of color forming systems capable of forming different colors are constituted by a method wherein a substance exhibiting absorbency to recording infrared laser beam wavelengths in a range of 0.8W20μm but not exhibiting absorbency to other wavelengths (e.g., lead silicate) is incorporated into a recording layer consisting of, for example, a combination of a basic dye [for example, 3,3-bis(p-dimethylaminophenyl)-6-dimethylaminophthalide] and an

acidic substance (for example, 4,4'-isopropylidenediphenol). By laminating the resultant material as a recording layer, the objective multicolor recording medium is obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑩ 公開特許公報 (A)

昭59—89192

⑫ Int. Cl.³
B 41 M 5/18

識別記号

庁内整理番号
6906—2H

⑬ 公開 昭和59年(1984)5月23日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 多色記録体

⑮ 特 願 昭57—199424

⑯ 出 願 昭57(1982)11月13日

⑰ 発 明 者 石田勝彦
尼崎市常光寺元町1の11神崎製
紙株式会社神崎工場内

⑱ 発 明 者 沖本智行
尼崎市常光寺元町1の11神崎製

紙株式会社神崎工場内

⑲ 発 明 者 岡本東作

尼崎市常光寺元町1の11神崎製

紙株式会社神崎工場内

⑳ 出 願 人 神崎製紙株式会社

東京都中央区銀座4丁目9番8
号

㉑ 代 理 人 弁理士 蓮見勝

明 細 書

1. 発明の名称 多色記録体

2. 特許請求の範囲

(1) 異なる色に発色する複数の発色系を有する多色記録体において、該発色系がその色を発色させるために用いる赤外光に対しては吸収を示すが他の色を発色させるために用いる異なる波長を有する赤外光に対しては実質的な吸収を示さない物質の介在によってそれぞれ発色するように構成したことを特徴とする多色記録体。

(2) 各々の発色系が、その系を発色させるために用いる赤外光を吸収する物質を含有した記録層として積層されている請求の範囲第1項記載の多色記録体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は赤外光のエネルギーを利用して発色像を形成せしめる記録体に関し、特に波長が異なる複数の赤外光によって多色像を形成せしめる記録体に関する。

従来、発色剤と結晶色剤とを混合して呈色する呈色剤との呈色反応を利用し、熱によって両物質を接触せしめて発色像を得るようにした感熱記録体はよく知られている。また、かかる感熱記録体の記録方式としては、発熱素子を有する記録ヘッド(サーマルヘッド)を記録層上で密着走査させて記録する方式が一般的である。しかしながら、このような方式にあってはヘッドの摩耗、ヘッド面へのカス付着およびヘッドと記録層とが粘着する所謂ステイキングトラブル等が発生しやすい、更に、記録速度がサーマルヘッドの加熱時間に依存するため高速記録が難しく、また熱伝導による発色像の解像度にも限界がある。従ってこのようなサーマルヘッド密着走査方式に代って、レーザービームの如きエネルギー密度の高い光を走査させることによって非接触で記録する技術が種々提案されている。

一方、記録体についても多色記録が可能な記録体の要請が高まりつつあり、例えば発色温度が異なるように組み合わせられた複数の発色剤と呈色剤

とを混合剤または積層として形成した多色感光記録体が接合されている。

しかし、このような発色濃度の差を利用して多色記録を行う記録体においては、サーマルヘッド或はレーザービーム等の記録手段の如何に拘らず高濃発色部を発色させる際に必然的に低濃発色部をも発色させてしまい、両者の色が混り合い、鮮明な色調差を有する記録像が得られないという難点がある。

かかる現状に鑑み本発明者等は、記録層の不要な着色がなく、しかもそれぞれの発色が互いに混り合うことのない多色記録体を得べく特に波長領域が0.8〜2.0 μm にある赤外レーザー光を記録用光源として用いる多色記録体について、その記録方法の分野をも含めた広がり研究の結果、本発明を完成するに至った。

本発明は、異なる色に発色する複数の発色系を有する多色記録体において、移発色系がその色を発色させるために用いる赤外光に対しては吸収を示すが他の色を発色させるために用いる異なる波

特開昭59-89192 (2)

長を有する赤外光に対しては実質的な吸収を示さない物質の存在によってそれぞれ発色するように構成したことを特徴とする多色記録体である。

本発明においては、上述の如く波長領域が0.8〜2.0 μm にある複数の記録用赤外レーザービーム波長のうちある波長に対しては吸収を示すが他の波長に対しては実質的な吸収を示さない物質（以下、単に赤外光吸収物質と称する）を、それぞれの記録層中に含ませたところに重要な特徴を有するものであるが、かかる赤外光吸収物質としては波長領域0.8〜2.0 μm の範囲内に比較的強い吸収を持ち、かつその吸収波長が記録に用いられる赤外レーザービームの波長と対応するものであれば無機化合物、有機化合物いずれであってもよい。

かかる赤外光吸収物質の具体例としては、例えば下記が例示される。

酸化アルミニウムなどの金属酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどの金属水酸化物；炭酸石灰、硝酸石灰、硫酸石灰、炭酸

酸、炭酸、シリカ酸物、粘土酸物などの硅酸塩酸物；硫酸鉛、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩化合物；リン酸亜鉛などのリン酸塩化合物；四酸化三ケイ素、酸化ホウ素などの酸化合物；硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸ストロンチウムなどの硫酸塩化合物；炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛などの炭酸塩化合物；および硝酸カリウムなどの硝酸塩化合物等の無機化合物、およびトリフェニルフォスフェイト、2-エチルヘキシルジフェニルフォスフェイト、フルブリンアセテート、ビス（1-チオ-2-プロペノレート）ニッケル-テトラブチルアンモニウム、ビス（1-チオ-2-ナフトレート）ニッケル-テトラブチルアンモニウム、1, 1'-ジエチル-4, 4'-ネオプロカンチアミンアイオダイト、1, 1'-ジエチル-4, 4'-ネオプロカンチアミンアイオダイト等の有機化合物。

なお、かかる赤外光吸収物質は、後述する発色剤

または黒色剤を兼ねる物質であってもよい。

これらの赤外光吸収物質のうちでも、真化カリウム（微細結晶度において、使用するレーザービームの波長に対する吸収係数が $10^3/\text{cm}$ 以上の物質）は、記録濃度の向上効果が高いため、特に好ましく用いられる。

本発明において、かかる赤外光吸収物質は一般に粉末で使用されるため、ロール粉砕機、衝撃粉砕機など適当な粉砕機により粉砕され、さらに必要に応じてサンドブライNDERなどによる微粉砕処理が施される。なお、粉末の粒子径が小さい程度濃度効果に優れているため、一般に1 μm 以下、より好ましくは0.5 μm 以下まで粉砕して用いるのが望ましい。これらの吸収物質の使用量は用いられる赤外レーザー光の強度等によって異なるが一概には決められないが、一般に記録剤全固形分に対して3重量%以上使用される。

しかしあまり多量に使用すると発色濃度の低下を来す恐れがあるため、好ましくは1〜9重量%、最も好ましくは1.5〜3重量%の範囲内で添加

特開昭59-89192 (4)

ルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-（2-カルボメトキシフェニルアミノ）フルオラン、3-（N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ）-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ビロリジノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ビペリジノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-キシリジノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-（4-クロロフェニルアミノ）フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-（4-クロロフェニルアミノ）フルオラン、3-ビロリジノ-6-メチル-7-4-プロピルフェニルアミノフルオラン等のフルオラン系染料等。

塩基性無色染料と接合して染色する無機ないし有機の酸性物質も各種のものが公知であり、例えば下記が例示される。

苛性白土、酸性白土、アタパルジイト、ベントナイト、コロイダルシリカ、種酸アルミニウムな

どの無機酸性物質、4-tert-ブチルフェノール、 α -ナフトール、 β -ナフトール、4-アセチルフェノール、4-tert-ブチルフェノール、2,2'-ジヒドロキシジフェニール、2,2'-メチレンビス（4-メチル-5-tert-ブチルフェノール）、4,4'-イソプロピリデンビス（2-tert-ブチルフェノール）、4,4'-sec-プロピリデンジフェノール、4-フェニルフェノール、4,4'-イソプロピリデンジフェノール、2,2'-メチレンビス（4-クロルフェノール）、4,4'-シクロヘキシリデンジフェノール、ノボラック型フェノール樹脂、フェノール重合体などのフェノール性化合物、安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸、トリクロル安息香酸、テレフタル酸、3-sec-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ安息香酸、3,5-ジメチル-4-ヒドロキシ安息香酸、サリチル酸、3-イソプロピルサリチル酸、3-tert-ブチルサリチル酸、3-ペンジルサリチル酸、3-（4-メチルペン

ジル）サリチル酸、3-クロル-5-（4-メチルペンジル）サリチル酸、3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸、3-フェニル-5-（ α , α -ジメチルペンジル）サリチル酸、3,5-ジ- α -メチルペンジルサリチル酸などの芳香族カルボン酸、およびこれらフェノール性化合物、芳香族カルボン酸と例えば亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、チタン、マンガン、スズ、ニッケルなどの多価金属との塩などの有機酸性物質等。

本発明の多色記録体において、記録層中の発色剤と呈色剤の使用比率は用いられる発色剤、呈色剤の種類に応じて適宜選択されるもので、特に限定するものではないが、例えば塩基性無色染料と酸性物質を用いる場合には、一般に塩基性無色染料1重量部に対して1〜5重量部、好ましくは3〜10重量部の酸性物質が使用される。

これらの物質を含む塗布液の調製には、一般に水を分散媒体とし、ポリミル、アトライター、サンドグラインダー等の攪拌、粉砕機により発色

剤と呈色剤とを一緒に又は別々に分散し、塗液として調製されるが、本発明における特定の紫外光吸収物質の粉体はこれらの分散工程で同時に分散させてもよく、あるいは分散後の塗液中に添加してもよい。

また、かかる塗液中には、通常バインダーとしてダンプリン類、ヒドロキシセルセルローズ、メチルセルローズ、カルボキシメチルセルローズ、ゼラチン、カゼイン、アラビアガム、ポリビニルアルコール、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体エマルジョンなどが全固形分の2乃至40重量%、好ましくは5〜25重量%用いられる。さらに、塗液中には各種の助剤を添加することができる。例えば、ジブチルスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウシルアルコール硫酸エステル、ナトリウム塩、脂肪酸金属塩などの分散剤、ベンゾフェノン系、トリアゾール系などの紫外線吸収剤、その他溶剤、顔料、着色染料など

特開昭59-89192(5)

が挙げられる。

また、適宜ステアリン酸アミド、ステアリン酸メチレンビスアミド、オレイン酸アミド、パルミチン酸アミド、特委オレイン酸アミド、ケン酸脂肪酸アミド等の脂肪酸アミド、ステアリン酸、ポリステレン、カルナバロウ、パラフィンワックス、ステアリン酸カルシウム、エステルワックスなどの分散液もしくはエマルジョン等のワックス類を増感剤として添加することもできる。

以下、具体的な記録層構成について、発色剤と呈色剤の熱による呈色反応を利用するケースについて説明するが、勿論これらに限定されるものではない。

二色発色感熱記録体を構成する場合には、第1記録層として波長 λ_1 のレーザー光は吸収するが波長 λ_2 のレーザー光は実質的に吸収しない赤外光吸収物質、発色剤および呈色剤とを含む記録層を、第2記録層として波長 λ_2 のレーザー光は吸収するが波長 λ_1 のレーザー光は実質的に吸収しない赤外光吸収物質、第1記録層とは異なる色に発色

する発色剤および呈色剤とを含む記録層を、それぞれ積層として支持体上に接合することによって達成される。また、三色発色感熱記録体の場合には、第3記録層として波長 λ_3 のレーザー光は吸収するが波長 λ_1 および λ_2 のレーザー光は実質的に吸収しない赤外光吸収物質を含む第3記録層をさらに接合すればよい。なお、この場合、第1、第2記録層に添加される赤外光吸収物質は、共に波長 λ_1 のレーザー光を実質的に吸収しない物質でなければならない。同様にして記録層の数を増加させれば更に多数の色に発色する感熱記録体を構成することが可能となる。

上記の如き多色感熱記録体において、各記録層の発色温度については特に限定するものではないが、各記録層間の発色温度差が大きくなり過ぎると、不要なレーザー強度を必要とするばかりでなく、鮮明な色調差を有する記録像が得られなくなる恐れもあるため、発色温度の最高値と最低値との差が好ましくは 50°C 以下、より好ましくは 10°C 以下となるように構成するのが望ましい。また、

各記録層間で発色温度が異なる場合には、記録体の下層から上層へ向って発色温度が順に高くなるように記録層を積層すると、色の混りが少ない記録像が得られるため好ましい。なお、短波長の光ほど散乱される恐れがあるため、複数のレーザー光のうち短波長光で記録する層ほど上層になるように構成するのが望ましい。

さらに、各記録層間に断熱層を設けると、よりわけ色混りのない鮮明な色調差をもった記録像が得られるため、本発明の多色記録体として望ましい態様である。かかる断熱層の材料としては熱伝導率が低く、かつ使用するレーザー光に対する吸収係数が小さいものであれば特に限定するものではなく、例えば酸化亜鉛、アクリルゴム、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリエチレンエマルジョン、ステレン-ブタジエン共重合体ラテックス等が挙げられ、これらを用いることもできる。なお、断熱層は一般に $1\sim 10\mu\text{m}$ 程度、好ましくは $1\sim 5\mu\text{m}$ の厚さに形成されるのが望ましい。

さらに、下層部の記録温度低下を防止するために記録層の最上層に反射防止層を設けることもできる。かかる反射防止層は、有機高分子物質の如き成膜性の良好な物質であればよく、断熱層として用いられる材料と同一であってもよく、一般には $1\sim 5\mu\text{m}$ の厚さに形成される。

本発明の多色記録体において、記録層の形成方法については特に限定されるものではなく、従来から熟知慣習の技術に従って形成することができる。例えば記録層塗液を支持体に塗布する方法ではエアースプレーコーター、ブレードコーター等適当な塗布装置が用いられる。また塗液の塗布量についても特に限定されるものではなく、一般に一記録層につき乾燥重量で 2 乃至 $12\text{g}/\text{m}^2$ 、好ましくは 3 乃至 $10\text{g}/\text{m}^2$ の範囲で調節され、全記録層で 6 乃至 $20\text{g}/\text{m}^2$ の範囲となるように調節される。なお、支持体についても特に限定されず、紙、合成繊維紙、合成樹脂フィルム等が適宜使用されるが、一般には紙が好ましく用いられる。

なお、本発明の多色記録体は、一般には前述の

特開昭59-89192 (6)

如く発色系とその発色系を発色させるための特定の赤外光吸収物質とを含有した記録層を各々積層して構成されるがこれに限定されるものではなく、例えば各々の発色系とそれぞれの発色系のための赤外光吸収物質とを印刷方式等により、特定パターンを有する単層ないしは複層から構成される記録層として支持体に形成せしめることもできる、この場合記録に際しては熱熱の異なる波長を有する赤外レーザー光をそのパターンに対応させて走査することにより、鮮明な多色記録を得ることができるものである。

かくして、本発明により得られる多色記録体では記録層の主要な着色がなく、しかも各記録層の色が混ることなく鮮明な色調差を有する発色像が極めて高感度で得られるものである。

なお、記録用光源としては、波長可変型炭酸ガスレーザー、一酸化炭素ガスレーザー、YAGレーザー、半導体レーザーなどの赤外レーザーのうちから適宜波長の波長を有するレーザー光を選択して使用できる。

以下、本発明の効果をより一層明確なものとするために、実施例および比較例を掲げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお例中の%は重量%を表す。

実施例1

3、3-ビス(4-ジメチルアミノフェニル)-5-ジメチルアミノフタリト10g、硫酸亜鉛粉末50g、10%ポリビニルアルコール水溶液30gおよび水を加えて固形分濃度25%とした分散液(A)、4、4'-イソプロピリデンジフェノール40g、10%ポリビニルアルコール水溶液20gおよび水を加えて25%濃度とした分散液(B)、および3-(4-エチル-4'-プロピル)-7-メチルフルオラン10g、硫酸バリウム粉末50g、10%ポリビニルアルコール水溶液30gおよび水を加えて固形分濃度25%とした分散液(C)を、それぞれ反応ボールミルで24時間処理した。

処理後の分散液(A)100g、分散液(B)50g、およびステレン・ブタジエン・アクリル酸

エステル共重合体ラテックス(固形分濃度50%)10g、を加えて青発色感熱記録用塗液を、また、分散液(C)100g、分散液(B)50gおよびステレン・ブタジエン・アクリル酸エステル共重合体ラテックス(固形分濃度50%)10gを加えて赤発色感熱記録用塗液を、それぞれ調製した。

得られた二種類の塗液を49g/m²の上質紙上に、青発色感熱記録用塗液、赤発色感熱記録用塗液の順に乾燥塗布量が各々6g/m²となるように塗布・乾燥して二色発色感熱記録紙を得た。

この二色発色感熱記録紙を用いて、波長可変型炭酸ガスレーザーの波長を10.6μmに設定し、出力0.8W、記録紙面上のビーム径1.5mm、線密度10line/mm、走査速度2m/secの条件で記録したところ、発色濃度0.41(マクベス濃度計、赤フィルター使用)の青色発色像を得た、次に波長可変型炭酸ガスレーザーの波長を9.2μmに設定し、同一条件で記録したところ、発色濃度0.56(マクベス濃度計、青フィルター使用)

の赤色発色像を得た。この二色の発色像は互いに色が混り合うことなく、鮮明な色調差を有していた。

なお、第1図に硫酸亜鉛粉末および硫酸バリウム粉末の赤外光吸収スペクトルの一部(波長8~12μm)を示したが、硫酸亜鉛は波長10.6μmに吸収力中に1重量%濃度における吸収係数が 2.9×10^2 /cmの吸収を、また硫酸バリウムは波長9.2μmに同じく吸収係数が 2.4×10^2 /cmの吸収を、それぞれ有していた。

実施例2

49g/m²の上質紙上に実施例1と同様にして得た青発色感熱記録用塗液を乾燥塗布量が6g/m²となるように塗布・乾燥した。次いで、その記録紙上に10%ポリビニルアルコール水溶液を乾燥塗布量が2g/m²(乾燥約2μm)となるように塗布・乾燥して断熱層を形成した。

さらに、その断熱層上に実施例1と同様にして得た赤発色感熱記録用塗液を乾燥塗布量が6g/m²となるように塗布・乾燥して二色発色感熱記録紙

特開昭59-89192 (7)

を調製した。

得られた二色発色感熱記録紙を用い、読取可変型炭酸ガスレーザの出力を1.1Wとした以外は実施例1と同様の条件で二色の記録を行った。その結果、発色濃度0.62（マクベス濃度計、赤フィルター使用）の青色発色像および発色濃度0.88（マクベス濃度計、青フィルター使用）の赤色発色像を得た。得られた発色像は高エネルギー条件下で記録したにも拘らず色の混りがなく鮮明な色調差を有していた。

実施例3

実施例1と全く同様にして得た二色発色感熱記録紙の記録面上に、さらに1.0重量部ビニルアルコール水溶液を乾燥塗布量が1.5g/m²（膜厚約1.5μm）となるように塗布、乾燥して双反射防止層を形成した。

得られた二色発色感熱記録紙を用い、実施例1と同様の条件で下層の青発色層を記録したところ、発色濃度が0.5と改善された発色像が得られた。

実施例4

ナニシロ・フエノレー11（ニッケル・テトラアセチルアンモニウム）の有する波長1.95μmの吸収を利用して、出力0.8WのYAGレーザで記録（記録紙面上のビーム径：1.50μm、線密度：1.0line/mm、走査速度：2m/sec）したところ、鮮明な赤色発色像が得られた。続いて、炭酸亜鉛の有する波長1.86μmの吸収を利用して、出力0.8Wの波長可変型炭酸ガスレーザで記録（記録紙面上のビーム径：1.50μm、線密度：1.0line/mm、走査速度：2/sec）したところ、鮮明な緑色発色像が得られた。これらの発色像は、いずれも色の混りがなく鮮明な色調差を有していた。

4. 図面の簡単な説明

第1図(a)および(b)は、それぞれ炭酸亜鉛および炭酸バリウムの赤外線吸収スペクトルの一部（8～12μm）を表わす。

特許出願人 沖崎製紙株式会社

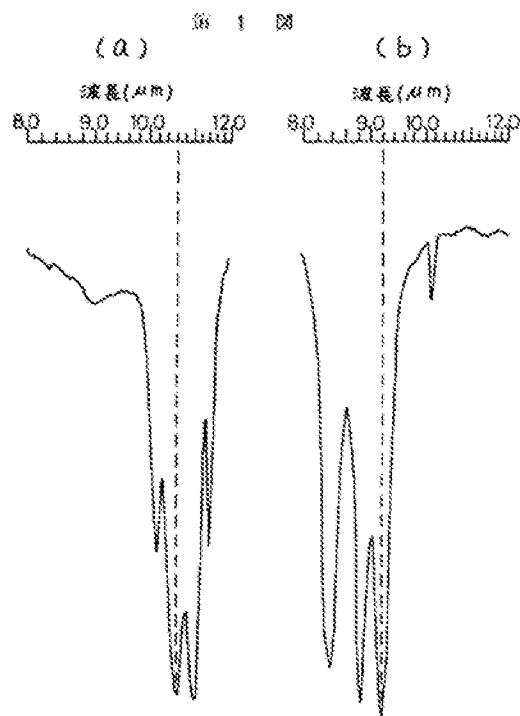
実施例1の分散液(A)において、炭酸亜鉛粉末の代りに超微粒子状タルク（商品名：ストロンペーパー）を用いた以外は実施例1と同様にして二色発色感熱記録紙を調製した。

この二色発色感熱記録紙を用い、超微粒子状タルクの有する波長9.5μmの吸収および炭酸バリウムの有する波長9.2μmの吸収をそれぞれ利用して波長可変型炭酸ガスレーザで記録したところ、鮮明な色調差と発色濃度をもった青色発色像および赤色発色像が得られた。

実施例5

実施例1の分散液(A)において、3-ジメチル（γ-ジメチルアミノフェニル）-6-ジメチルアミノフタリートの代りに3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオランを、また分散液(C)において炭酸バリウムの代りにビス（1-メチオ-2-フェノレート）ニッケル・テトラアゾルアンモニウムをそれぞれ使用した以外は実施例1と全く同様にして二色発色感熱記録紙を得た。

得られた二色発色感熱記録紙を用い、ビス（1-



⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑩ 公開特許公報 (A)

昭59—89192

⑫ Int. Cl.³
B 41 M 5/18

識別記号

庁内整理番号
6906—2H

⑬ 公開 昭和59年(1984)5月23日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 多色記録体

⑮ 特 願 昭57—199424

⑯ 出 願 昭57(1982)11月13日

⑰ 発 明 者 石田勝彦
尼崎市常光寺元町1の11神崎製
紙株式会社神崎工場内

⑱ 発 明 者 沖本智行
尼崎市常光寺元町1の11神崎製

紙株式会社神崎工場内

⑲ 発 明 者 岡本東作

尼崎市常光寺元町1の11神崎製
紙株式会社神崎工場内

⑳ 出 願 人 神崎製紙株式会社
東京都中央区銀座4丁目9番8
号

㉑ 代 理 人 弁理士 蓮見勝

明 細 書

1. 発明の名称 多色記録体

2. 特許請求の範囲

(1) 異なる色に発色する複数の発色系を有する多色記録体において、該発色系がその色を発色させるために用いる赤外光に対しては吸収を示すが他の色を発色させるために用いる異なる波長を有する赤外光に対しては実質的な吸収を示さない物質の存在によってそれぞれ発色するように構成したことを特徴とする多色記録体。

(2) 各々の発色系が、その系を発色させるために用いる赤外光を吸収する物質を含有した記録層として積層されている請求の範囲第1項記載の多色記録体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は赤外光のエネルギーを利用して発色像を形成せしめる記録体に関し、特に波長が異なる複数の赤外光によって多色像を形成せしめる記録体に関する。

従来、発色剤と結晶色剤とを混合して呈色する呈色剤との呈色反応を利用し、熱によって両物質を接触せしめて発色像を得るようにした感熱記録体はよく知られている。また、かかる感熱記録体の記録方式としては、発熱素子を有する記録ヘッド(サーマルヘッド)を記録層上で密着走査させて記録する方式が一般的である。しかしながら、このような方式にあってはヘッドの摩耗、ヘッド面へのカス付着およびヘッドと記録層とが粘着する所謂ステイキングトラブル等が発生しやすい、更に、記録速度がサーマルヘッドの加熱時間に依存するため高速記録が難しく、また熱伝導による発色像の解像度にも限界がある。従ってこのようなサーマルヘッド密着走査方式に代って、レーザービームの如きエネルギー密度の高い光を走査させることによって非接触で記録する技術が種々提案されている。

一方、記録体についても多色記録が可能な記録体の要請が高まりつつあり、例えば発色温度が異なるように組み合わせられた複数の発色剤と呈色剤

とを混合剤または積層として形成した多色感光記録媒体が接合されている。

しかし、このような発色濃度の差を利用して多色記録を行う記録媒体においては、サーマルヘッド或はレーザービーム等の記録手段の如く拘らず高濃発色部を発色させる際に必然的に低濃発色部をも発色させてしまい、両者の色が混り合い、鮮明な色調差を有する記録像が得られないという難点がある。

かかる現状に鑑み本発明者等は、記録層の不要な着色がなく、しかもそれぞれの発色が互いに混り合うことのない多色記録媒体を得べく特に波長領域が0.8〜2.0 μm にある赤外レーザー光を記録用光源として用いる多色記録媒体について、その記録方法の分野をも含めた広がり研究の結果、本発明を完成するに至った。

本発明は、異なる色に発色する複数の発色系を有する多色記録媒体において、発色系がその色を発色させるために用いる赤外光に対しては吸収を示すが他の色を発色させるために用いる異なる波

特開昭59-89192 (2)

長を有する赤外光に対しては実質的な吸収を示さない物質の存在によってそれぞれ発色するように構成したことを特徴とする多色記録媒体である。

本発明においては、上述の如く波長領域が0.8〜2.0 μm にある複数の記録用赤外レーザービーム波長のうちある波長に対しては吸収を示すが他の波長に対しては実質的な吸収を示さない物質（以下、単に赤外光吸収物質と称する）を、それぞれの記録層中に含ませたところに重要な特徴を有するものであるが、かかる赤外光吸収物質としては波長領域0.8〜2.0 μm の範囲内に比較的強い吸収を持ち、かつその吸収波長が記録に用いられる赤外レーザービームの波長と対応するものであれば無機化合物、有機化合物いずれであってもよい。

かかる赤外光吸収物質の具体例としては、例えば下記が例示される。

酸化アルミニウムなどの金属酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどの金属水酸化物；炭酸石灰、硝酸石灰、硫酸石灰、炭酸

酸、炭酸、シリカ酸物、粘土酸物などの硅酸塩酸物；硫酸鉛、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩化合物；リン酸亜鉛などのリン酸塩化合物；四酸化三ケイ素、酸化亜鉛などの酸化合物；硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸ストロンチウムなどの硫酸塩化合物；炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛などの炭酸塩化合物；および硝酸カリウムなどの硝酸塩化合物等の無機化合物、およびトリフェニルフォスフェイト、2-エチルヘキシルジフェニルフォスフェイト、フルブリンアセテート、ビス（1-チオ-2-プロペノレート）ニッケル-テトラブチルアンモニウム、ビス（1-チオ-2-ナフトレート）ニッケル-テトラブチルアンモニウム、1, 1'-ジエチル-4, 4'-ネオプロパニルアンジオグライド、1, 1'-ジエチル-4, 4'-ネオプロパニルアンジオグライド等の有機化合物。

なお、かかる赤外光吸収物質は、後述する発色剤

または黒色剤を兼ねる物質であってもよい。

これらの赤外光吸収物質のうちでも、酸化カリウム；炭酸鉛濃度において、使用するレーザービームの波長に対する吸収係数が $10^3/\text{cm}$ 以上の物質は、記録濃度の向上効果が高いため、特に好ましく用いられる。

本発明において、かかる赤外光吸収物質は一般に粉末で使用されるため、ロール粉砕機、衝撃粉砕機など適当な粉砕機により粉砕され、さらに必要に応じてサンドブライNDERなどによる微粉砕処理が施される。なお、粉末の粒子径が小さい程度濃度効果に優れているため、一般に1 μm 以下、より好ましくは0.5 μm 以下まで粉砕して用いるのが望ましい。これらの吸収物質の使用量は用いられる赤外レーザー光の強度等によって異なるが一概には決められないが、一般に記録剤全固形分に対して3重量%以上使用される。

しかしあまり多量に使用すると発色濃度の低下を来す恐れがあるため、好ましくは1〜9重量%、最も好ましくは1.5〜8重量%の範囲内で添加

特開昭59-89192 (4)

ルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-（2-カルボメトキシフェニルアミノ）フルオラン、3-（N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ）-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ビロリジノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ビペリジノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-キシリジノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-（4-クロロフェニルアミノ）フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-（4-クロロフェニルアミノ）フルオラン、3-ビロリジノ-6-メチル-7-4-プロピルフェニルアミノフルオラン等のフルオラン系染料等。

塩基性無色染料と接合して染色する無機ないし有機の酸性物質も各種のものが公知であり、例えば下記が例示される。

苛性白土、酸性白土、アタパルジイト、ベントナイト、コロイダルシリカ、種酸アルミニウムな

どの無機酸性物質、4-tert-ブチルフェノール、 α -ナフトール、 β -ナフトール、4-アセチルフェノール、4-tert-ブチルフェノール、2,2'-ジヒドロキシジフェニール、2,2'-メチレンビス（4-メチル-5-tert-ブチルフェノール）、4,4'-イソプロピリデンビス（2-tert-ブチルフェノール）、4,4'-sec-ブチリデンジフェノール、4-フェニルフェノール、4,4'-イソプロピリデンジフェノール、2,2'-メチレンビス（4-クロルフェノール）、4,4'-シクロヘキリデンジフェノール、ノボラック型フェノール樹脂、フェノール重合体などのフェノール性化合物、安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸、トリクロル安息香酸、テレフタル酸、3-sec-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ安息香酸、3,5-ジメチル-4-ヒドロキシ安息香酸、サリチル酸、3-イソプロピルサリチル酸、3-tert-ブチルサリチル酸、3-ペンチルサリチル酸、3-（4-メチルペン

ジル）サリチル酸、3-クロル-5-（4-メチルペンジル）サリチル酸、3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸、3-フェニル-5-（ α , α -ジメチルペンジル）サリチル酸、3,5-ジ- α -メチルペンジルサリチル酸などの芳香族カルボン酸、およびこれらフェノール性化合物、芳香族カルボン酸と例えば亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、チタン、マンガン、スズ、ニッケルなどの多価金属との塩などの有機酸性物質等。

本発明の多色記録体において、記録層中の発色剤と呈色剤の使用比率は用いられる発色剤、呈色剤の種類に応じて適宜選択されるもので、特に限定するものではないが、例えば塩基性無色染料と酸性物質を用いる場合には、一般に塩基性無色染料1重量部に対して1〜5重量部、好ましくは3〜10重量部の酸性物質が使用される。

これらの物質を含む塗布液の調製には、一般に水を分散媒体とし、ポリミル、アトライター、サンドグラインダー等の攪拌、粉砕機により発色

剤と呈色剤とを一緒に又は別々に分散し、塗液として調製されるが、本発明における特定の紫外光吸収物質の粉体はこれらの分散工程で同時に分散させてもよく、あるいは分散後の塗液中に添加してもよい。

また、かかる塗液中には、通常バインダーとしてダンプリン類、ヒドロキシセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、アラビアゴム、ポリビニルアルコール、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体エマルジョンなどが全固形分の2乃至40重量%、好ましくは5〜25重量%用いられる。さらに、塗液中には各種の助剤を添加することができる。例えば、ジブチルスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウシルアルコール硫酸エステル、ナトリウム塩、脂肪酸金属塩などの分散剤、ベンゾフェノン系、トリアゾール系などの紫外線吸収剤、その他溶剤、顔料、着色染料など

特開昭59-89192(5)

が挙げられる。

また、適宜ステアリン酸アミド、ステアリン酸メチレンビスアミド、オレイン酸アミド、パルミチン酸アミド、他オレイン酸アミド、ケン酸脂肪酸アミド等の脂肪酸アミド、ステアリン酸、ポリステレン、カルナバロウ、パラフィンワックス、ステアリン酸カルシウム、エステルワックスなどの分散液もしくはエマルジョン等のワックス類を増感剤として添加することもできる。

以下、具体的な記録層構成について、発色剤と呈色剤の熱による発色反応を利用するケースについて説明するが、勿論これらに限定されるものではない。

二色発色感熱記録体を構成する場合には、第1記録層として波長 λ_1 のレーザー光は吸収するが波長 λ_2 のレーザー光は実質的に吸収しない赤外光吸収物質、発色剤および呈色剤とを含む記録層を、第2記録層として波長 λ_2 のレーザー光は吸収するが波長 λ_1 のレーザー光は実質的に吸収しない赤外光吸収物質、第1記録層とは異なる色に発色

する発色剤および呈色剤とを含む記録層を、それぞれ積層として支持体上に接合することによって達成される。また、三色発色感熱記録体の場合には、第3記録層として波長 λ_3 のレーザー光は吸収するが波長 λ_1 および λ_2 のレーザー光は実質的に吸収しない赤外光吸収物質を含む第3記録層をさらに接合すればよい。なお、この場合、第1、第2記録層に添加される赤外光吸収物質は、共に波長 λ_1 のレーザー光を実質的に吸収しない物質でなければならない。同様にして記録層の数を増加させれば更に多数の色に発色する感熱記録体を構成することが可能となる。

上記の如き多色感熱記録体において、各記録層の発色温度については特に限定するものではないが、各記録層間の発色温度差が大きくなり過ぎると、不要なレーザー強度を必要とするばかりでなく、鮮明な色調差を有する記録像が得られなくなる恐れもあるため、発色温度の最高値と最低値との差が好ましくは50℃以下、より好ましくは10℃以下となるように構成するのが望ましい。また、

各記録層間で発色温度が異なる場合には、記録体の下層から上層へ向って発色温度が順に高くなるように記録層を積層すると、色の混りが少ない記録像が得られるため好ましい。なお、短波長の光ほど散乱される恐れがあるため、複数のレーザー光のうち短波長光で記録する層ほど上層になるように構成するのが望ましい。

さらに、各記録層間に断熱層を設けると、よりわけ色混りのない鮮明な色調差をもった記録像が得られるため、本発明の多色記録体として望ましい態様である。かかる断熱層の材料としては熱伝導率が低く、かつ使用するレーザー光に対する吸収係数が小さいものであれば特に限定するものではなく、例えば酸化亜鉛、アクリルゴム、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリエチレンエマルジョン、ステレン-ブタジエン共重合体ラテックス等が挙げられ、これらを用いることもできる。なお、断熱層は一般に1〜10 μ m程度、好ましくは1〜5 μ mの厚さに形成されるのが望ましい。

さらに、下層部の記録温度低下を防止するために記録層の最上層に反射防止層を設けることもできる。かかる反射防止層は、有機高分子物質の如き成膜性の良好な物質であればよく、断熱層として用いられる材料と同一であってもよく、一般には1〜5 μ mの厚さに形成される。

本発明の多色記録体において、記録層の形成方法については特に限定されるものではなく、従来から熟知慣習の技術に従って形成することができる。例えば記録層塗液を支持体に塗布する方法ではエアースプレーコーター、ブレードコーター等適当な塗布装置が用いられる。また塗液の塗布量についても特に限定されるものではなく、一般に1記録層につき乾燥重量で2乃至12g/m²、好ましくは2乃至10g/m²の範囲で調節され、全記録層で6乃至20g/m²の範囲となるように調節される。なお、支持体についても特に限定されず、紙、合成繊維紙、合成樹脂フィルム等が適宜使用されるが、一般には紙が好ましく用いられる。

なお、本発明の多色記録体は、一般には前述の

特開昭59-89192 (6)

如く発色系とその発色系を発色させるための特定の赤外光吸収物質とを含有した記録層を各々積層して構成されるがこれに限定されるものではなく、例えば各々の発色系とそれぞれの発色系のための赤外光吸収物質とを印刷方式等により、特定パターンを有する単層ないしは複層から構成される記録層として支持体に形成せしめることもできる、この場合記録に際しては複数の異なる波長を有する赤外レーザー光をそのパターンに対応させて走査することにより、鮮明な多色記録を得ることができるものである。

かくして、本発明により得られる多色記録体では記録層の主要な着色がなく、しかも各記録層の色が混ることなく鮮明な色調差を有する発色像が極めて高感度で得られるものである。

なお、記録用光源としては、波長可変型炭酸ガスレーザー、一酸化炭素ガスレーザー、YAGレーザー、半導体レーザーなどの赤外レーザーのうちから適宜波長の波長を有するレーザー光を選択して使用できる。

以下、本発明の効果をより一層明確なものとするために、実施例および比較例を掲げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお例中の%は重量%を表す。

実施例1

3、3-ビス(4-ジメチルアミノフェニル)-5-ジメチルアミノフタリト10g、硫酸亜鉛粉末50g、10%ポリビニルアルコール水溶液30gおよび水を加えて固形分濃度25%とした分散液(A)、4、4'-イソプロピリデンジフェノール40g、10%ポリビニルアルコール水溶液20gおよび水を加えて25%濃度とした分散液(B)、および3-(4-エチル-4'-ピロリイジノ)-7-メチルフルオラン10g、硫酸バリウム粉末50g、10%ポリビニルアルコール水溶液30gおよび水を加えて固形分濃度25%とした分散液(C)を、それぞれ反応ボールミルで24時間処理した。

処理後の分散液(A)100g、分散液(B)50g、およびステレン・ブタジエン・アクリル酸

エステル共重合体ラテックス(固形分濃度50%)10g、を加えて青色感熱記録用塗液を、また、分散液(C)100g、分散液(B)50gおよびステレン・ブタジエン・アクリル酸エステル共重合体ラテックス(固形分濃度50%)10gを加えて赤色感熱記録用塗液を、それぞれ調製した。

得られた二種類の塗液を4g/gの上質紙上に、青色感熱記録用塗液、赤色感熱記録用塗液の順に乾燥塗布量が各々6g/gとなるように塗布乾燥して二色発色感熱記録紙を得た。

この二色発色感熱記録紙を用いて、波長可変型炭酸ガスレーザーの波長を10.6μmに設定し、出力0.8W、記録紙面上のビーム径1.5mm、線密度10line/mm、走査速度2m/secの条件で記録したところ、発色濃度0.41(マクベス濃度計、赤フィルター使用)の青色発色像を得た、次に波長可変型炭酸ガスレーザーの波長を9.2μmに設定し、同一条件で記録したところ、発色濃度0.56(マクベス濃度計、青フィルター使用)

の赤色発色像を得た。この二色の発色像は互いに色が混り合うことなく、鮮明な色調差を有していた。

なお、第1図に硫酸亜鉛粉末および硫酸バリウム粉末の赤外線吸収スペクトルの一部(波長8~12μm)を示したが、硫酸亜鉛は波長10.6μmに吸収力中に1重量%濃度における吸収係数が 2.9×10^2 /cmの吸収を、また硫酸バリウムは波長9.2μmに同じく吸収係数が 2.4×10^2 /cmの吸収を、それぞれ有していた。

実施例2

4g/gの上質紙上に実施例1と同様にして得た青色感熱記録用塗液を乾燥塗布量が6g/gとなるように塗布・乾燥した。続いて、その記録紙上に10%ポリビニルアルコール水溶液を乾燥塗布量が2g/g(乾燥約2μm)となるように塗布・乾燥して断熱層を形成した。

さらに、その断熱層上に実施例1と同様にして得た赤色感熱記録用塗液を乾燥塗布量が6g/gとなるように塗布・乾燥して二色発色感熱記録紙

特開昭59-89192 (7)

を調製した。

得られた二色発色感熱記録紙を用い、読取可変型炭酸ガスレーザの出力を1.1Wとした以外は実施例1と同様の条件で二色の記録を行った。その結果、発色濃度0.62（マクベス濃度計、赤フィルター使用）の青色発色像および発色濃度0.88（マクベス濃度計、青フィルター使用）の赤色発色像を得た。得られた発色像は高エネルギー条件下で記録したにも拘らず色の混りがなく鮮明な色調差を有していた。

実施例3

実施例1と全く同様にして得た二色発色感熱記録紙の記録面上に、さらに1.0重量部ビニルアルコール水溶液を乾燥塗布量が1.5g/m²（膜厚約1.5μm）となるように塗布、乾燥して双反射防止層を形成した。

得られた二色発色感熱記録紙を用い、実施例1と同様の条件で下層の青発色層を記録したところ、発色濃度が0.5と改善された発色像が得られた。実施例4

実施例1の分散液（A）において、硫酸亜鉛粉末の代りに超微粒子状タルク（商品名：ストロンペーパー）を用いた以外は実施例1と同様にして二色発色感熱記録紙を調製した。

この二色発色感熱記録紙を用い、超微粒子状タルクの有する波長9.5μmの吸収および硫酸バリウムの有する波長9.2μmの吸収をそれぞれ利用して波長可変型炭酸ガスレーザで記録したところ、鮮明な色調差と発色濃度をもった青色発色像および赤色発色像が得られた。

実施例5

実施例1の分散液（A）において、3-ジメチル（p-ジメチルアミノフェニル）-6-ジメチルアミノフタリートの代りに3-ジメチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオランを、また分散液（C）において硫酸バリウムの代りにビス（1-メチオ-2-フェノレート）ニッケル-テトラゾイルアンモニウムをそれぞれ使用した以外は実施例1と全く同様にして二色発色感熱記録紙を得た。

得られた二色発色感熱記録紙を用い、ビス（1-

メチオ-2-フェノレート）ニッケル-テトラゾイルアンモニウムの有する波長11.6μmの吸収を利用して、出力0.8WのYAGレーザで記録（記録紙面上のビーム径：1.50μm、線密度：1.0line/mm、走査速度：2mm/sec）したところ、鮮明な赤色発色像が得られた。続いて、硫酸亜鉛の有する波長10.6μmの吸収を利用して、出力0.8Wの波長可変型炭酸ガスレーザで記録（記録紙面上のビーム径：1.50μm、線密度：1.0line/mm、走査速度：2mm/sec）したところ、鮮明な青色発色像が得られた。これらの発色像は、いずれも色の混りがなく鮮明な色調差を有していた。

4. 図面の簡単な説明

第1図(a)および(b)は、それぞれ硫酸亜鉛および硫酸バリウムの赤外線吸収スペクトルの一部（8～12μm）を表わす。

特許出願人 沖崎製紙株式会社

第1図

